

PATENT
8067-1001

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Toshinao ARAI et al.
Appl. No.: Conf.:
Filed: August 6, 2003
Title: SOLVENT CASTING PROCESS
Group:
Examiner:

CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

August 6, 2003

Sir:

Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the priority filing date of the following application(s) for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-228371	August 6, 2002

Certified copy(ies) of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

Benoit Castel

Benoit Castel, Reg. No. 35,041

745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202

Telephone (703) 521-2297

BC/ia

Attachment(s): 1 Certified Copy(ies)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 6日

出願番号

Application Number:

特願2002-228371

[ST.10/C]:

[JP2002-228371]

出願人

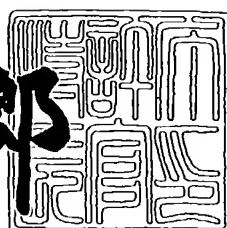
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2003年 6月 23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048793

【書類名】 特許願

【整理番号】 6240

【提出日】 平成14年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29D 7/14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地
富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 新井 利直

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地
富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 山崎 英数

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地
富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 辻本 忠宏

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代表者】 古森 重▲隆▼

【代理人】

【識別番号】 100085109

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 政浩

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801175

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶液製膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種類以上のポリマーを含む溶液からなるドープを流延ダイから流延支持体に流延しフィルムを製造する方法であって、前記ドープと流延ダイのダイリップ先端部との剥離に必要な力を40g/cm以下にしたことを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項2】 少なくとも1種類以上のポリマーを含む溶液からなるドープを流延ダイから流延支持体に流延しフィルムを製造する方法であって、前記ドープの静的伸張時の応力を100~2000Paにしたことを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項3】 前記流延ダイにおけるドープの剪断粘度を η [Pa·s]、流延ダイから吐出された後、流延支持体に着地するまでのドープの伸張速度を ϵ [1/秒]とした場合、動的伸張力 $3 \cdot \eta \cdot \epsilon$ が下記の式(1)を満たしている請求項2に記載の溶液製膜方法。

$$1500 [Pa] < 3 \cdot \eta \cdot \epsilon < 15000 [Pa] \cdots \cdots (1)$$

【請求項4】 前記流延ダイにおけるドープの剪断粘度を η [Pa·s]、流延ダイから吐出された後、流延支持体に着地するまでのドープの伸張速度を ϵ [1/秒]とした場合、 $\eta \cdot \epsilon$ の変動値が平均値の30%以下である請求項3に記載の溶液製膜方法。

【請求項5】 前記流延ダイから流延するドープの温度を T_c [°C]、ダイ直前までのドープ送液温度 T_p [°C]とした場合、 T_c と T_p との関係が下記の式(2)を満たしている請求項2、3又は4に記載の溶液製膜方法。

$$T_p - 50 < T_c < T_p \cdots \cdots (2)$$

【請求項6】 前記ドープと流延ダイのダイリップ先端部との剥離に必要な力を40g/cm以下である請求項5に記載の溶液製膜方法。

【請求項7】 少なくとも1種類以上のポリマーを含む溶液からなるドープを流延ダイから流延支持体に流延しフィルムを製造する方法であって、前記流延ダイのダイリップに、ドープのポリマーに対して実質的に溶解性を持たない溶媒

を含む混合溶剤を滴下することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6に記載の溶液製膜方法。

【請求項8】前記ダイリップに滴下する溶媒が、ドープのポリマーに対して実質的に溶解性を持たない溶媒を5~10%含む請求項7に記載の溶液製膜方法

【請求項9】前記ダイリップに滴下する溶媒の温度をT_s [°C]、流延するドープの温度をT_d [°C]とした場合、T_sとT_dとの関係が下記の式(3)を満たしている請求項7又は8記載の溶液製膜方法。

$$T_d - 50 < T_s < T_d + 10 \quad \dots \dots \quad (3)$$

【請求項10】前記ドープと流延ダイのダイリップ先端部の耳部との剥離に必要な力を40g/cm以下である請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の溶液製膜方法。

【請求項11】前記ダイリップに滴下する溶媒が、スロット耳部における流量が0.02~1.0ml/分で、かつ流量の変動値が平均値に対して30%以下である請求項10に記載の溶液製膜方法。

【請求項12】前記ダイリップに滴下する溶媒が、スロット耳部以外の部分において、少なくともビードの片面へ滴下溶媒を供給する際の片面当りの該溶媒流量がダイスロットの先端接液部1m当り、毎分2~1000mlであり、かつ流量の変動値が平均値に対して30%以下である請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9に記載の溶液製膜方法。

【請求項13】前記ダイリップに滴下する溶媒が、少なくとも1種類の界面活性剤を含んでいる請求項7、8、9、10、11又は12に記載の溶液製膜方法。

【請求項14】前記ダイリップに滴下する溶媒が、少なくとも1種類の剥離促進剤を含んでいる請求項7、8、9、10、11、12又は13に記載の溶液製膜方法。

【請求項15】前記ドープを少なくとも2種類用意し、これらのドープを共流延又は逐次流延する請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13に記載の溶液製膜方法。

【請求項16】 前記流延支持体から剥離したフィルムを、1軸または2軸延伸する請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15に記載の溶液製膜方法。

【請求項17】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16に記載の溶液製膜方法で製造されたことを特徴とする溶液製膜フィルム。

【請求項18】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16に記載の溶液製膜方法で製造されたことを特徴とする偏光板保護膜。

【請求項19】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16に記載の溶液製膜方法で製造されたことを特徴とする光学機能性膜。

【請求項20】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16に記載の溶液製膜方法で製造されたことを特徴とする偏光板。

【請求項21】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16に記載の溶液製膜方法で製造されたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルローストリアセテートフィルム等を製造する溶液製膜方法に関し、更に詳しくは、ドープを流延ダイから流延する際に、流延ダイのリップ先端部に固まりを発生しないようにした溶液製膜方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、偏光板保護膜、光学機能膜等のフィルムにはセルローストリアセートフィルムが用いられており、このセルローストリアセートフィルムは溶液製膜方法により製造されている。この溶液製膜方法は、セルローストリアセート

と溶剤とを混合、分散して高濃度セルロースアセテート溶液からなるドープを調整し、このドープを流延ダイから流延支持体上に連続流延した後、剥離、乾燥、巻取りを行ってフィルムを得るものである。

【0003】

ところで、ドープを流延ダイから流延支持体に流延する際、ダイリップの先端部にドープの滞留によるカワバリが形成されることがある。特に、耳端部には発生し易い（以後、耳端部のカワバリを耳固まりという）。ダイリップ先端部にカワバリが形成されると、カワバリを起点としてスジが発生し面状品質を損ねる。

【0004】

また、耳部に耳固まりが形成されると、流延ダイから吐出された後、流延支持体に着地するまでの帯状のドープ（以下、「ビード」という）の耳に接触して、フィルムの耳端部の厚みを不均一にし、剥ぎ取り時に剥ぎ残りを生じさせたり、フィルム端部からの裂け目を生じさせてしまうという問題や、固まりが取れて剥ぎ取りまでのラビリンス部に引っかかり、フィルムに接触して切断させてしまうという問題がある。

【0005】

したがって特に耳部に関しては、従来、耳固まりを防止する手段が各種提案されており、例えば、米国特許特許第3, 112, 528号明細書、特開平2-208650号公報、特開平5-86212号公報等において、流延ダイのスロットの両端部に溶剤を滴下させる方法や、流延ダイのスロットの両端部に蒸発した溶剤と空気との混合気体を吹付ける方法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来提案されている耳固まり防止方法は、いずれも耳固まりを再溶解させることにより耳固まりから発生する弊害を防止するものであり、ドープの特性によっては充分に防止することができなかった。

【0007】

例えば、特開平2-208650号公報、特開平5-86212号公報においては、図3に示すように流延ダイ31の両端に溶剤を供給する配管32を設け、

この配管32から溶剤33をビード34の両側に供給することにより、耳固まりを防止しようとするものである。しかしながら、完全に耳固まりを防止することができず、ビードの両側に耳固まり35が発生することがあった。なお、36はビードの流延支持体への着地点である。

【0008】

本発明は、以上の問題点を解決し、ドープの滞留を防止することにより、リップ先端部の固まり、特に耳固まりを有効に防止できるようにした溶液製膜方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成するためにリップ先端部固まり、特に耳固まりが発生しないドープ、流延ダイ等の各種条件について鋭意検討し、ドープと流延ダイのダイリップ先端部との剥離に必要な力が所定範囲以下であると、リップ先端部固まり、特に耳固まりが発生しないことを見出し、本発明を完成させたものである。

【0010】

本発明による溶液製膜方法は、少なくとも1種類以上のポリマーを含む溶液からなるドープを流延ダイから流延支持体に流延した後、剥離、乾燥させてフィルムを製造する方法であって、前記ドープと流延ダイのダイリップ先端部との剥離に必要な力を40g/cm以下にしたことを特徴として構成されている。

【0011】

本発明の溶液製膜方法においては、ドープとダイリップ先端部との剥離に必要な力を40g/cm以下にすることにより、リップ先端部固まり、特に耳固まりの発生を防止している。すなわち、先端部固まりはドープがダイリップ先端部にふれて付着し、ドープ中の溶剤が揮発して固化することで形成される。特に、耳部においては顕著である。したがって、ドープがダイリップ先端部に付着して滞留しなければよく、ドープとダイリップ先端部との剥離に必要な力が40g/cm以下であれば、ドープがダイリップ先端部に付着することができない。

【0012】

また、仮に固まりが付着したとしても本発明によると、静的伸張応力を100～2000Paにすることで付着したドープが剥離しやすくなるため、先端部固まりを防止できる。また、請求項3を実施することによっても実現できる。(3・ η ・ ϵ ＝動的伸張力)

【0013】

本発明による溶液製膜方法は、少なくとも1種類以上のポリマーを含む溶液からなるドープを流延ダイから流延支持体に流延した後、剥離、乾燥させてフィルムを製造する方法であって、前記流延ダイのダイリップに、ドープのポリマーに対して実質的に溶解性を持たない溶剤を含む混合溶剤を滴下し、ドープの伸張応力(3・ η ・ ϵ ＝動的伸張力)を上記範囲に調整することを特徴として構成されている。

【0014】

本発明による溶液製膜方法においては、ドープのポリマーに対して実質的に溶解性を持たない溶剤を含む混合溶剤を滴下することにより、ドープの伸長応力を調整することができ、その結果、ドープがダイリップ先端部に付着するのを防止している。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明による溶液製膜方法においては、ドープと流延ダイのダイリップ先端部との剥離に必要な力(以下、「剥離力」という)を小さくすることでドープはダイリップ先端部に接着しにくくなるため、ドープの滞溜を防止できることで固まりの発生を抑えている。その範囲は40g/cm以下にすることを要し、20g/cm以下にすることが好ましく、5g/cm以下にすることがより好ましい。なお、この剥離力は、流延ダイのダイリップから吐出したドープの略全幅について、満足させるものである。

【0016】

特に、耳部に関しては気液界面が大きいため耳部の固まりが発生し易い。耳固まりについて詳細に説明すると、図1に示すように、流延ダイ1からドープ2を流延支持体3に流延した際、ビード4の流延ダイ1との接着力(剥離力)aが、

ビード4の伸張力bより大きいと、流延ダイ1に滞留して耳固まり5となるものであった。したがって、接着力aが小さいほど耳固まりが発生し難くなり、40 g/cm以下であると殆ど発生しないものであった。

【0017】

この剥離力の測定は、ドープをリップ先端部と同材質の平板に流してフィルムの剥離力を測定する。実際は、剥ぎ取り可能揮発分でないと剥離力を測定できないため、この測定データに基づく予測値を使用している。

【0018】

前記剥離力を調整するには、特に限定されず各種手段を採用することができ、例えば、ポリマーの溶解性を持たない溶剤を用いゲル化を促進したり、ダイリップ先端部に滴下する溶剤温度(3)式のように調整したり、先端に滴下する溶剤量を耳部においては、流量が0.02~1.0 ml/分で、かつ流量の変動値が平均値に対して30%以下であるようにしたり、耳部以外に対しては、少なくともビードの片面へ滴下溶媒を供給する際の片面当たりの該溶媒流量がダイスロットの先端接液部1m当たり、毎分2~1000mlであり、かつ流量の変動値が平均値に対して30%以下であるようにしたりし、また、ダイリップ先端部を撥水処理したり、ドープに剥離促進剤を添加したりする。なお、ここで耳部とは、ダイリップ先端の両端部分で、少なくとも10mm程度の幅の部分をいう。

【0019】

また、本発明では剥離力を小さくすることのほかに、ドープの伸張力を大きくすることでも固まりを発生させないことを見出した。ここで、伸張力の指標として静的伸張力で表される。

【0020】

つまり、本発明の溶液製膜方法においては、前記ドープの先端部、特に耳部における静的伸張時の応力を100~2000Paにすることでも先端が固まり、特に耳固まりを除去できるため安定した流延を行うことができ好ましく、200~1900Paにすることがより好ましく、400~1700Paにすることが最も好ましい。静的伸長時の応力が100Pa未満であると、ドープがダイリップ先端部に滞留し易くなるため固まりをドープにより除去できない。また、20

00 Pa を超えると、ビードエッジのばたつきが大きくなり平面性が悪くなる。

【0021】

すなわち、リップ先端部の固まり、特に耳固まりは、ドープがスロット先端部のリップ面にふれて付着し、ドープ中の溶剤が揮発して固化することで形成されるので、ドープがリップ先端部に付着して滞留しなければよい。このためには、上述したように、ドープとダイリップ先端部との剥離力を小さくすることが有効である。また仮に固まりが発生してもドープの伸張力を大きくすることにより、連続供給されるドープにより押し流され除去される。従って、剥離力と伸張力を制御することが重要である。

【0022】

静的伸長時の応力の測定は、ドープに平板を接触させてバネ秤でドープ伸張時の最大応力を測定する。

【0023】

また、動的伸張力は、 $3 \cdot \eta \cdot \varepsilon$ で表される。

【0024】

前記流延ダイにおけるドープの剪断粘度を η [Pa · s] 、流延ダイから吐出された後、流延支持体に着地するまでのドープの伸張速度を ε [1/秒] とした場合、 η と ε との関係が下記の式(1)を満たしていることでも、固まりが仮に形成されてもドープにより除去される。なお、式(1')を満たしていることがより好ましい。

$$150 \text{ [Pa]} < 3 \cdot \eta \cdot \varepsilon < 15000 \text{ [Pa]} \quad \dots \dots \quad (1)$$

$$500 \text{ [Pa]} < 3 \cdot \eta \cdot \varepsilon < 10000 \text{ [Pa]} \quad \dots \dots \quad (1')$$

【0025】

上記 $(3 \cdot \eta \cdot \varepsilon)$ が 150 [Pa] 以下であると、ドープがダイリップ先端部に滞留し易くなるため、固まりを除去できない。また、 15000 [Pa] 以上であると、ビードエッジのばたつきが大きくなり平面性が悪くなる。

【0026】

また、前記 $(\eta \cdot \varepsilon)$ の変動値が、平均値の 30% 以下であることが好ましく、 10% 以下であることがより好ましい。 $(\eta \cdot \varepsilon)$ の変動値が、平均値の 30

%を超えると、リップからの剥離が不安定となり、ビードがバタツクためリップにドープが付着し、カワバリが発生するだけでなく面状が悪化する。

【0027】

前記動的及び静的伸張力を調整する手段としては、ポリマーの溶解性を持たない溶剤を用いてゲル化を促進したり、滴下する溶剤の温度、流量を調整することを特徴として構成されている。

【0028】

前記流延ダイから流延するドープの温度を T_c [°C]、ダイ直前までのドープ送液温度 T_p [°C] とした場合、 T_c と T_p との関係が下記の式(2)を満たしていることが好ましく、下記の式(2')を満たしていることがより好ましい。

$$T_p - 50 < T_c < T_p \cdots \cdots (2)$$

$$T_p - 30 < T_c < T_p \cdots \cdots (2')$$

【0029】

T_c が $(T_p - 50)$ 以下であると、粘度が高くなるとビードが不安定となりビードがゆれ、リップにドープが付着しカワバリを形成するだけでなく面状も悪化する。また、 T_c が T_p 以上であると、ドープ中に溶存ガスが発生して泡を形成するため、リップにドープが付着しカワバリを形成してしまう。

【0030】

本発明においては、上述したように、ドープの静的伸長時の応力が 100 ~ 2000 Pa であることが好ましいが、ドープの伸長応力を調整するには、例えば、前記流延ダイのダイリップに、ドープのポリマーに対して実質的に溶解性を持たない溶剤（以下、「ポリマー非溶解性溶剤」という）を含む溶媒（以下、「滴下溶媒」という）を滴下することによりできる。

【0031】

滴下溶媒にポリマー非溶解溶媒が 5 ~ 100 質量% 含まれていることが好ましい。ポリマー非溶解溶媒が 5 質量% 未満であると、ドープの粘弾性が低下してリップで滞留し易くなる。

【0032】

前記ポリマー非溶解性溶媒としては、メタノール、ブタノール、エタノール、

プロパノール等のアルコールがある。

【0033】

滴下溶媒に用いられるポリマー非溶解性溶媒としては、メチレンクロライド、酢酸メチル、アセトン等がある。

【0034】

また、前記滴下溶媒の温度もカワバリの発生に大きな影響を及ぼすことが判った。すなわち、を T_s [°C]、流延するドープの温度を T_d [°C] とした場合、 T_s と T_d との関係が下記の式(3)を満たしていることが好ましく、式(3')を満たしていることがより好ましい。

$$T_d - 50 < T_s < T_d + 10 \quad \dots \dots \quad (3)$$

$$T_d - 30 < T_s < T_d + \dots \dots \quad (3')$$

【0035】

T_s が $(T_d - 50)$ 以下であると、ドープを冷却してしまい粘弹性を増加させるため、ドープがリップでゲル化し、白化してしまい品質上問題となる。また、 T_s が $(T_d + 10)$ を超えると揮発し易く、効果が少ない。

【0036】

前記滴下溶媒は、スロット耳部における流量が $0.02 \sim 1.0 \text{ ml/分}$ で、かつ流量の変動値が平均値に対して 30% 以下であることが好ましい。 0.02 以下では固まり防止の効果がなく、 1.0 ml 以上では白化してしまい品質上問題となる。また、滴下溶媒は、スロット耳部以外の部分において、少なくともビードの片面へ滴下溶媒を供給する際の片面当りの該溶媒流量がダイスロットの先端接液部 1 ml 当り、毎分 $2 \sim 1000 \text{ ml}$ であり、かつ流量の変動値が平均値に対して 30% 以下であることが好ましい。

【0037】

前記滴下溶媒には、必要により各種添加剤を添加することができ、例えば、剥離を低減させるために界面活性剤、剥離促進剤、等を添加することができる。

【0038】

滴下溶媒に少なくとも 1 種の界面活性剤を添加することができ、界面活性剤を添加することにより、流延ドープのダイリップからの剥離を促進することができ

る。界面活性剤としては、リン酸系、スルファン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、アニオン系、カチオン系など特に限定されない。

【0039】

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリグリシジルやソルビタンをノニオン性親水性基とする界面活性剤であり、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルを挙げることができる。

【0040】

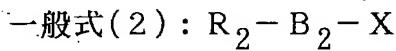
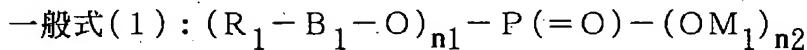
アニオン系界面活性剤としてはカルボン酸塩、硫酸塩、スルファン酸塩、リン酸エステル塩であり、代表的なものとしては脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルファン酸塩、アルキルナフタレンスルファン酸塩、アルキルスルファン酸塩、 α -オレフィンスルファン酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩、 α -スルファン化脂肪酸塩、N-メチル-Nオレイルタウリン、石油スルファン酸塩、アルキル硫酸塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニールエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ナフタレンスルファン酸塩ホルムアルデヒド縮合物などである。

【0041】

カチオン系界面活性剤としてはアミン塩、4級アンモニウム塩、ピリジウム塩などを挙げることができ、第1～第3脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩（テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルイミダゾリウム塩など）を挙げることが出来る。両性系界面活性剤としてはカルボキシベタイン、スルフォベタインなどであり、N-トリアルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-トリアルキル-N-スルフォアルキレンアンモニウムベタインなどである。

【0042】

滴下溶媒に少なくとも1種の剥離促進剤を添加することができ、剥離促進剤を添加することにより、ドープのダイリップからの剥離性を向上させることができ。剥離促進剤としては、以下の一般式(1)又は一般式(2)で表される。



【0043】

ここで、 R_1 と R_2 は炭素数4～40の置換、無置換のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基及びアリル基を表し、 M_1 はアルカリ金属、アンモニア、低級アルキルアミンである。また、 B_1 、 B_2 は2価の連結基を表し、 X はカルボン酸(又はその塩)、スルfonyl酸(又はその塩)、硫酸エステル(又はその塩)を表す。 n_1 は1、2の整数であり、 n_2 は $(3 - n_1)$ の整数を表す。

【0044】

R_1 と R_2 の好ましい例としては、炭素数4～40の置換、無置換のアルキル基(例えば、ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコサニル、ドコサニル、ミリシルなど)、炭素数4～40の置換、無置換のアルケニル基(例えば、2-ヘキセニル、9-デセニル、オレイルなど)、炭素数4～40の置換、無置換のアリル基(例えば、フェニル、ナフチル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニル、トリ-t-ブチルフェニル、イソペンチルフェニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフェニル、イソペンタデシルフェニルなど)などを表す。

【0045】

これらの中でもさらに好ましいのは、アルキルとしてはヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコサニル、アルケニルとしてはオレイル、アリル基としてはフェニル、ナフチル、トリメチルフェニル、ジイソプロピルフェニル、トリイソプロピルフェニル、ジ-

t-ブチルフェニル、トリ-t-ブチルフェニル、イソオクチルフェニル、イソノニルフェニル、ジイソノニルフェニル、ドデシルフィソペントデシルフェニルである。

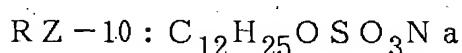
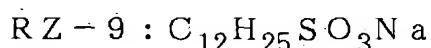
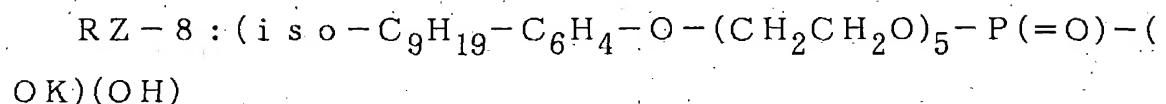
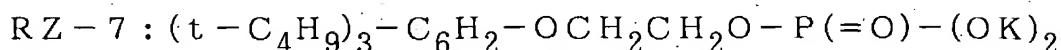
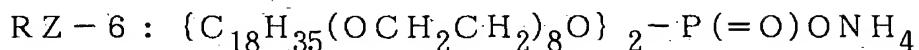
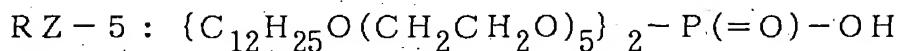
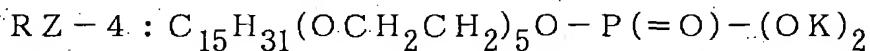
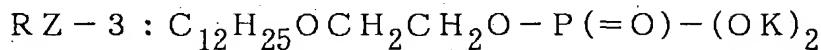
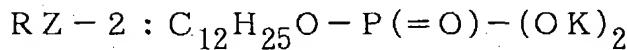
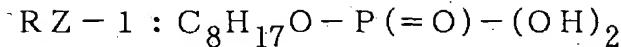
【0046】

次に、B₁、B₂の2価の連結基について記述する。炭素数1～10のアルキレン、ポリ（重合度1～50）オキシエチレン、ポリ（重合度1～50）オキシプロピレン、ポリ（重合度1～50）オキシグリセリンであり、これらの混合したものでもよい。これらで好ましい連結基は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ポリ（重合度1～25）オキシエチレン、ポリ（重合度1～25）オキシプロピレン、ポリ（重合度1～15）オキシグリセリンである。次に、Xはカルボン酸（又は塩）、スルfonyl酸（又は塩）、硫酸エステル（又は塩）であるが、特に好ましくはスルfonyl酸（又は塩）、硫酸エステル（又は塩）である。塩としては好ましくはNa、K、アンモニウム、トリメチルアミン及びトリエタノールアミンである。

【0047】

以下に、本発明の好ましい剥離促進剤の具体例を記載するがこれらに限定されるものではない。

【0048】



RZ-11: $C_{17}H_{33}COOH$ RZ-12: $C_{17}H_{33}COOH \cdot N(CH_2CH_2OH)_3$ RZ-13: $iso-C_8H_{17}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_2SO_3Na$ RZ-14: $(iso-C_9H_{19})_2-C_6H_3-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_4$ SO_3Na

RZ-15: トリイソプロピルナフタレンスルfonyl酸ナトリウム

RZ-16: トリ-*t*-ブチルナフタレンスルfonyl酸ナトリウムRZ-17: $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ RZ-18: $C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3 \cdot NH_4$

【0049】

本発明の溶液製膜方法で製造するフィルムは、単層であっても、多層であってもよく、多層フィルムを製造する場合は、ドープを少なくとも2種類用意し、これらのドープを共流延又は逐次流延により製造することができる。少なくとも2種類用意したドープの内、少なくとも1種類のドープが活性線反応性であることが好ましい。

【0050】

また、前記少なくとも2種類用意したドープの内、少なくとも1種類のドープを流延後、相分離することができる。前記少なくとも2種類用意したドープの内、少なくとも1種類のドープを流延後、ゲル化することが好ましい。

【0051】

前記少なくとも2種類用意したドープの内、少なくとも1種類のドープが、ポリマー媒体との屈折率の差が0.1~2.5である固体粒子を0.1重量%以上含んでいることが好ましい。

【0052】

固体粒子としては、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどを目的に応じ、任意に用いることができる。

【0053】

ドープに用いられるポリマーとしては、セルロースアシレート、ポリカーボネート、アラミド系ポリマー、ノルボルネン系ポリマー等を用いることができる。セルロースアシレートとしては、セルロースの低級脂肪酸エステルを用いることが好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は、2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）または4（セルロースブチレート）であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。

【0054】

ドープに用いる有機溶剤としては、炭化水素（例：ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン）、ハロゲン化炭化水素（例：メチレンクロライド、クロロベンゼン）、アルコール（例：メタノール、エタノール、ジエチレングリコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール）、ケトン（例：アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン）、エステル（例：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ベンチル、酢酸ブチル、酢酸ベンチルおよび2-エトキシエチルアセテート）及びエーテル（例：テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、アニソール、フェネトール）などがあげられる。

【0055】

炭素原子数1～7のハロゲン化炭化水素が好ましく用いられ、メチレンクロライドが最も好ましく用いられる。セルロースアシレートの溶解性、支持体からの剥ぎ取り性、フィルムの機械強度等、光学特性等の物性の観点から、メチレンクロライドの他に炭素原子数1～5のアルコールを一種、ないし数種類混合することが好ましい。アルコールの含有量は、溶剤全体に対し2～25質量%が好まし

く、5~20質量%がより好ましい。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール等があげられるが、メタノール、エタノール、n-ブタノール、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0056】

前記流延支持体から剥離したフィルムを、1軸または2軸延伸することができる。

【0057】

本発明による溶液製膜方法で製造された溶液製膜フィルムは、リップ部固まり起因によるスジ等の弊害がなく平面性の良好なものであり、各種用途に利用することができる。例えば、偏光板保護膜、光学機能性膜（光学補償シート、反射防止膜、輝度向上膜等）、写真フィルム等に好適に利用することができ、また、偏光板、液晶表示装置等に好適に用いることができる。

【0058】

【実施例】

溶液製膜工程において使用した原料は以下の通りである。

セルローストリアセテート（酢化度59.5）	100重量部
トリフェニルフォステート	10重量部
ビフェニルジフェニルfosフェート	5重量部
酢酸メチル	368重量部
エタノール	69重量部
ブタノール	23重量部

実施した結果を以下に示す。

【0059】

【表1】

	リップ材質	溶液温度(°C)	剥離力(g/cm)	静的伸張力(Pa)	動的伸張力(Pa)	液法溶剤	カワバリ形成	ビード破断
実施例1	SUS316	30	80	500	8000	メチレンクロライド	なし	なし
実施例2	テフロン	50	10	90	1400	メチレンクロライド	なし	なし
実施例3	SUS316	50	80	150	3000	メタノール	なし	なし
比較例1	SUS316	0	80	2500	17000	メタノール	なし	あり
比較例2	SUS316	50	80	90	1400	メチレンクロライド	あり	なし

【0060】

<静的伸張時の応力の測定方法>

図2に示す装置を用いて測定した。図2において、21は容器に貯溜されたドープ、22は流延ダイのリップと同一の材質で形成された平板であり、この平板22をドープ21表面に接触させた後引き上げ、この時の力をばね秤で測定し、伸張時の応力cを算出する。

【0061】

【発明の効果】

本発明は、以上のように構成することにより、流延ドープがダイリップ先端部に付着する事がないので、耳固まりの発生を防止することができる。その結果、装置の洗浄を行わなくともフィルムが切断する事がないので、平面性の良好なフィルムを効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ビードにおける接着力と伸張力の関係を示す模式図である。

【図2】伸張時の応力の測定方法を示す図である。

【図3】従来の液法において耳固まりが発生した状態を示す模式図である

【符号の説明】

1…流延ダイ

2 … ドープ

3 … 流延支持体

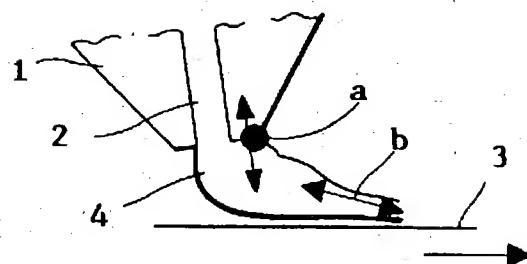
4 … ビード

a … 接着力

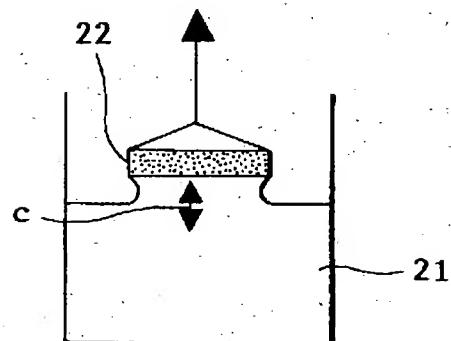
b … 伸張力

【書類名】 図面

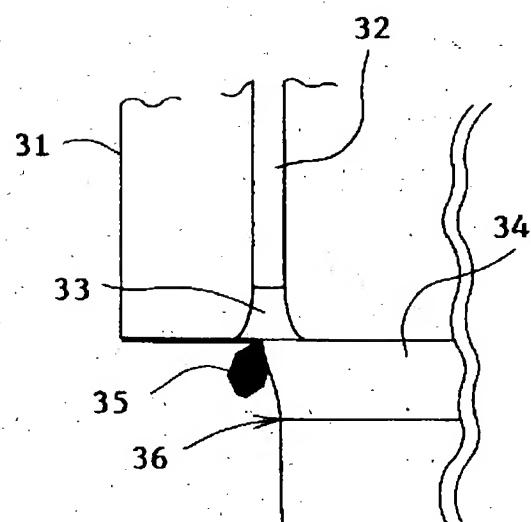
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶液製膜法でフィルムを製造する際、流延ダイ部分において耳固まりが発生するのを防止できるようにする。

【解決手段】 少なくとも1種類以上のポリマーを含む溶液からなるドープを流延ダイから流延支持体に流延した後、剥離、乾燥させてフィルムを製造する方法であって、前記ドープと流延ダイのダイリップ先端部との剥離に必要な力を40g/cm以下にする。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社